

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-43477

⑬ Int.CI. 4

C 09 J 3/14
C 08 L 29/04

識別記号

C E H

府内整理番号

7102-4J
8620-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ホットメルト接着剤

⑯ 特願 昭60-184505

⑰ 出願 昭60(1985)8月21日

⑱ 発明者 大石司 向日市物集女北の口63-2

⑲ 発明者 上田幸義 茨木市春日3-6-15

⑳ 出願人 日本合成化学工業株式会社 大阪市北区野崎町9番6号

明細書

1. 発明の名称

ホットメルト接着剤

2. 特許請求の範囲

重合度2,500以下、ケン化度20~95モル%でかつブロックキャラクターが0.55以上のポリビニアルコール系樹脂を主剤とするホットメルト接着剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はホットメルト接着剤、特に繊維などの仮止めに有用な水溶性ホットメルト接着剤に関するものである。

[従来の技術]

ホットメルト接着剤は他の接着剤に比べて広範な被着物に適用できること、接着速度が非常に速いこと、毒性や火災の危険がないこと、経済的に有利であることなどの理由により、製本用、包装用、木工用、製靴用、織物

接着用などの用途に近年盛んに使用されるようになってきている。

例えば、近年衣料の縫製においては該接着剤が広く使用されており、ワイシャツの衿、袖口等を縫製する際にまずはまず、芯地と表地とが離れない様に芯地に接着剤を施して表地と仮接着した後、裁断し縫製されるのである。

かかる場合におけるホットメルト接着剤としては接着性、溶融粘度、耐熱性、耐寒性、柔軟性、更に水溶解除去性、布地の風合を損なわないなどの性能を満たすことが要求されるが、従来広く使用されていたエチレン-酢酸ビニル共重合体やポリエチレン等は疎水性であるため、特に水溶解除去性に欠けるという理由から最近では低重合度、低ケン化度のポリビニアルコール系樹脂が注目されており（例えば特開昭51-88533号公報、同51-149328号公報、同51-151733号公報など）、前記樹脂に比較すると良好なホットメルト接着剤となりうるものである。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、該低重合度、低ケン化度のポリビニアルコール系樹脂においては溶融粘度をなるべく低めと

するために低ケン化度、即ち実質上 50 モル%以下でかつ低重合度、実質上 500 以下でなければならないわけであるが、反面ケン化度を低くすることによって接着強度、耐ブロッキング性の低下を招くという弊害が生じたり、又一方で前記のように水溶解除去性を付与する必要がある場合が少ないのでこの時はケン化度をある程度高くせざるを得ず、溶融特性の低下などが避けられないものである。即ち従来知られている低重合度、低ケン化度のポリビニルアルコール系樹脂においては接着強度、耐ブロッキング性、溶融特性、水溶解除去性などの諸物性をいざれもバランス良く保持させることは非常に困難なのである。

【問題点を解決するための手段】

しかるに本発明者等は、ポリビニルアルコール系樹脂ホットメルト接着剤における上記問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、重合度 2,500 以下、ケン化度 20 ~ 95 モル%で、かつブロックキャラクターが 0.55 以上のポリビニルアルコール系樹脂を主剤とするホットメルト接着剤が、諸性能にバランスにとれたものとなりうること、更に従来に比してより広い重合度、

である。又(OH)、及び(OAc)はそれぞれポリビニルアルコールのケン化度、残存酢酸ビニル基含量であり、モル分率で表示したものである。

一般に市販されるポリビニルアルコール系樹脂の場合、前記ブロックキャラクターは 0.55 未満であり、かかる樹脂では本発明の効果は得難い。

本発明で使用するポリビニルアルコール系樹脂はその製造方法については特に制限はなく、任意の方法で製造可能であり、例えはポリ酢酸ビニルを酸ケン化する方法、ポリビニルアルコールを再アセチル化する方法等が例示される。

ブロックキャラクターが 0.55 以上、好ましくは 0.60 以上であることは本発明で用いるポリビニルアルコール系樹脂において水酸基と残存酢酸ビニル基がランダム的に分布していることを意味する。この点、通常の市販のポリビニルアルコール(アルカリケン化品)は水酸基と残存酢酸ビニル基とかなりブロック的に分布しており、本願の樹脂と大きな相異がある。

又、該樹脂において重合度は 2,500 以下、好ましくは 1,500 以下、更に好ましくは 100 ~ 1,500

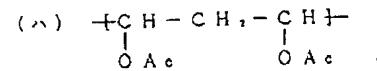
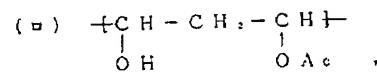
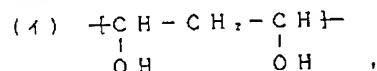
ケン化度範囲での使用が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明で用いるポリビニルアルコール系樹脂はそのブロックキャラクターが 0.55 以上でなければならない。

ここにブロックキャラクターとは、これを「 κ 」で表す時、次式に基いて算出されるものである。

$$\kappa = (\text{O H}, \text{O Ac}) / 2(\text{O H})(\text{O Ac})$$

ここで(OH, OAc)は ^{13}C -NMR スペクトルにおいて測定される



に基づくメチレン基の吸収強度、即ち二単位連鎖構造(dyad)の量の中の(2)の強度をモル分率で表示したもの

の範囲である。重合度が 2,500 より大きくなると溶融粘度が高くなり、実用的でない。

ケン化度は 20 ~ 95 モル%、好ましくは 20 ~ 85 モル%、より好ましくは 30 ~ 75 モル%の範囲である。ケン化度が 20 モル%以下では耐ブロッキング性、接着強度、水溶解除去性が低下し、95 モル%を越えると、溶融粘度が高くなるので避けるべきである。

かかる様に本発明においては固有のブロックキャラクターを有するポリビニルアルコール系樹脂を用いることによって従来より性能的に高度にバランスのとれた、かつ重合度、ケン化度範囲のより広いホットメルト接着剤とすることが可能となるのである。

上記ポリビニルアルコール系樹脂は必ずしもポリ酢酸ビニルをケン化したもののみに限るものではなく、ポリビニルアルコール系樹脂誘導体であっても良い。

誘導体としては、カルボニル基含有ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールのホルマール化物、アセタール化物、ブチラール化物、ウレタン化物、スルホン酸、カルボン酸等とのエステル化物、カチオン化物などが挙げられる。更にビニルエステルとそれと共に重合可能な单

量体との共重合体ケン化物が挙げられ、該単量体としてはエチレン、プロピレン、イソブチレン、ヨーオクテン、 α -ードデセン、Veova(長鎖アルキルビニルエステル)、 α -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩類、アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルビロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アセトアセチル基含有エチレン性不飽和モノマー、オキシアルキレン基含有不飽和モノマー、第1級、第2級、第3級アミン、第4級アンモニウム塩含有不飽和ビニルマー等が挙げられる。ただし本発明ではこれらに限定されるものではない。

熱溶融性及び水溶解除去性を一層効果的にならしめるために可塑剤類を使用しても差支えない。可塑剤としてはソルビット、マンニットなどの多価アルコール類、グ

[効 果]

しかしして本発明のホットメルト接着剤は操返しのべてきた様に、従来のポリビニルアルコール系樹脂ホットメルト接着剤に比較してより広い重合度で、かつより広いケン化度範囲での使用が可能となると共に接着強度、溶融粘度、耐熱性、耐寒性、柔軟性、風合、水溶解除去性などが高度にバランスのとれたもので産業的なメリット是非常に大きいものである。

[実 施 例]

次に、実例を挙げて本発明の組成物を更に詳しく説明する。「%」、「部」とあるのは特にことわりのない限り重量基準である。

尚、ポリビニルアルコール系樹脂の溶融温度及び溶融粘度の測定条件は以下の通りである。

使用機器：高化式フローテスター

溶融温度

ノズル: 1 mmφ × 10 mm

荷重: 40 Kg/cm²

昇温速度: 6 °C / 分

リセリン、ジグリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、メチルペントナントリオールなどのグリコール類、ソルビタン脂肪族エステル及びその酸化エチレン付加物などの界面活性剤、酢酸ビニルオリゴマーなどが挙げられる。添加量としては該ポリビニルアルコール系樹脂に対して1~100重量%の範囲が好ましい。

更に本発明の接着剤に配合され得る添加剤としては、ロジン類、ロジンエステル化物類、ビネン系ポリマー、水添石油樹脂などで樹脂と相溶性の良いタッキファイヤーや抗酸化剤、充填剤、ワックス類などが挙げられ、適量添加して使用することができる。

[作 用]

本発明のホットメルト接着剤は芯地の仮接着、製本用糊綴の背張り、表紙くるみの表紙張り等)、製版用(段ボールのフラップシール等)、包装用、木工用、製紙用など従来使用されているあらゆる分野で使用することができますが、特に水溶解除去性に優れているので縫製衣類の仮接着芯地用接着剤に極めて有用である。

・溶融粘度

ノズル: 1 mmφ × 10 mm

荷重: 40 Kg/cm²

温度: 145 °C

実施例 1

テトロン/綿の混紡の16番单糸で95本/(時)打込みの布地及び10番单糸で50本/(時)打込みの布地に重合度600、ケン化度70モル%、ブロックキヤラクター0.78のポリビニルアルコール(溶融温度119°C、溶融粘度8×10⁴ cps)を1.8 g/mm²の割合で撒布し、130°Cに設定した熱風乾燥機中を3.5 m/minの速度で通過させて布地にホットメルト接着剤を仮接着させ、芯地を作成した。この芯地を婦人夏物ワンピース用服地のジョーゼット生地の表/裏地の間にはさみ込み、温度130°Cに設定した家庭用2ポンドアイロンにて圧力3 Kg/cm²で7秒間加熱圧着した。この接着芯地の強度はテトロン/綿で350 g/(時)、綿单糸で300 g/(時)で耐ブロッキング性も良好であった。

次にジョーゼットの表、裏生地及び芯地の3枚重ね地

をミシンで縫製し、家庭用洗濯機にて35℃の水で1.5分間過流水洗し、これを2回換返した後風乾した。この縫製芯地の剥離強度は0であり、水洗で完全に糊抜きがされていた。またショーゼットの生地の風合はそのまま保持されていた。

以上の結果をまとめて表に記す。

実施例2~9

実施例1におけるポリビニルアルコールに代えて表に示す如き樹脂を用いて同様に準じて実験を行った。

その結果を表に示す。

但し、実施例8においては1-ドデセンで1.0モル%変性されたポリビニルアルコール、実施例9においてはアリルスルホン酸ソーダで2モル%変性されたポリビニルアルコールを使用した。

尚、対照例としてブロックキャラクター0.39のポリビニルアルコール及び市販のポリビニルアルコール系アクリトノルト接着剤を使用した以外は実施例1と同様の実験を行った。

結果を表に併せて示す。

評価方法は以下の通りである。

・剥離強度

25℃、60%RH、24時間放置した後に島津製作所製オートグラフS-100型を用いて引張速度1.0cm/分にてインチ当りの剥離強度を測定

・耐ブロッキング性

試料フィルム(厚さ約100μ)2枚を重ね合せ、これを40℃、65%RH、50g/cm²加圧下で24時間放置後の剥離状態を観察した。

・水溶解除去性

水洗後の芯地を乾燥した後、ヨード呈色法により、残存接着剤の有無を観察した。

(以下余白)

実験番号	ポリビニルアルコール系樹脂					剥離強度:g/(吋)		耐ブロッキング性	水溶解除去性
	重合度	ケン化度	%	溶融温度	溶融粘度	テトロン/糊	織		
1	600	7.0モル%	0.78	119(℃)	8×10 ⁴ (ps)	3.50	3.00	容易に剥離可能	完全に除去
実施例2	800	6.0	0.70	110	9×10 ⁴	4.10	2.90	"	"
3	1,000	4.5	0.80	89	5×10 ⁴	3.30	3.00	"	"
4	2,100	6.0	0.72	119	13×10 ⁴	2.70	2.10	"	"
実施例5	1,500	3.5	0.94	122	15×10 ⁴	2.80	2.00	"	"
6	600	5.5	1.29	88	4×10 ⁴	4.50	4.40	"	"
7	*	3.0	0.89	79	2×10 ⁴	3.20	2.80	"	"
実施例8	500	6.5	0.72	103	7×10 ⁴	3.00	2.50	"	"
9	300	4.0	0.93	80	2×10 ⁴	4.00	3.70	"	"
対照例	800	6.0	0.39	130	20×10 ⁴	3.0	2.0	剥離困難	約50%残存
例	500	4.0	0.45	110	11×10 ⁴	8.0	5.0	"	"

「」: ブロックキャラクター